

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-151405

(43)Date of publication of application : 06.07.1987

(51)Int.Cl. C08C 19/02

(21)Application number : 60-292121

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1985

(72)Inventor : MISUMI AKIHIRO

## (54) METHOD FOR HYDROGENATING DIENE POLYMER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a highly hydrogenated polymer in high yield, by hydrogenating a hydroxyl group-containing diene polymer, treating a solution of the reaction product with an alcohol and hydrogenating the prepared dark solution.

CONSTITUTION: A diene polymer [e.g., butadiene polymer, chloroprene polymer, etc., shown by the formula (R is H, Cl or CH<sub>3</sub>; n is 5W300), etc.] containing hydroxyl groups preferably at both molecular ends is catalytically hydrolyzed in a solvent such as pentane, cyclohexane, etc., usually by the use of a catalyst of Ni, Pd, etc., supported on a carrier such as silica, alumina, etc., preferably at 100W200° C at 30W100kg/cm<sup>2</sup>G for 5W10hr and a solution of the hydrogenation product is treated with an alcohol such as isopropyl alcohol to give two layers. A dark solution containing a low hydrogenated polymer, an unhydrogenated polymer and the catalyst, a lower layer of the separated two layers, is hydrogenated again and added to a bright solution, a highly hydrogenated polymer solution at the upper layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-151405

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 C 19/02

識別記号

MGB

庁内整理番号

7167-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ジェン系重合体の水素化方法

⑯ 特 願 昭60-292121

⑰ 出 願 昭60(1985)12月26日

⑱ 発 明 者 三 角 明 裕 徳山市若草町6の37番地

⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

#### 明 解 書

##### 1. 発明の名称

ジェン系重合体の水素化方法

##### 2. 特許請求の範囲

1. 水酸基を含有するジェン系重合体を溶媒中で接触的に水素化して得られる水素化生成物溶液をアルコール処理する工程および該アルコール処理によって得られる暗色溶液を水素化する工程を含むことを特徴とするジェン系重合体の水素化方法。

2. 該ジェン系重合体が、分子両末端に水酸基を有するものである特許請求の範囲第1項に記載の水素化方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 〔産業上の利用分野〕

本発明はジェン系重合体の水素化方法に関し、さらに詳しくは、とくに水酸基を含有するジェン系重合体の水素化方法であって、高水素化重合体を高い収率で得ることが可能な方法に関する。

###### 〔従来技術〕

分子末端に水酸基を有するジェン系重合体、例えば、ブタジエン、イソブレンまたはクロロブレン重合体はポリウレタンの原料などとして重用されている。これらの重合体は耐候性や耐熱性の向上を図ることを目的として、例えば、触媒の存在下で水素化することが一般的である。

このような水素化重合体を製造する場合、通常は、シリカ、アルミナ、ケイソウ土、カーボン等の担体に、ニッケル、パラジウム、ルテニウムまたはロジウムを担持せしめてなる触媒を使用し、脂肪酸炭化水素、脂環式炭化水素などの溶媒中で該触媒の存在下、重合体を水素化し、得られた水素化生成物溶液から触媒を分離し、さらに炉液から溶媒を留去して目的とする水素化重合体を得るという方法が採用されている。

###### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上述の方法にあって、溶媒を留去した後に得られるものの中には、目的とする水素化重合体、すなわち、高水素化重合体のほかに、未水素化重合体、低水素化重合体が混在して

おり、これらを各々分離することが非常に困難であるため、水素化重合体の品質は比較的低いものとならざるをえなかった。

そこで、従来は、目的とする水素化重合体の収量を上げるために、水素化反応の条件をより苛酷なものとするなど、工程的な不利益を招いていた。

本発明は、従来のかかる問題を解消し、水酸基を有するジエン系重合体を水素化する方法であって、簡単な工程により高収率で高水素化重合体を得ることができる方法の提供を目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねる過程で、水素化反応終了後に得られた水素化生成物溶液とアルコールとを混合し、静置すると、反応に使用した溶媒とアルコールとの混合溶媒系では、色調の異なる2層の溶液、すなわち、目的とする高水素化重合体の明色溶液と、未水素化重合体、低水素化重合体および触媒が存在する暗色溶液とが両液の比重の差により、上下相に分

(式中、Rは水素原子、塩素原子またはメチル基を表わし、nは5~300の整数を表わす)で示されるもの、すなわち、ブタジエン、クロロブレンまたはイソブレン重合体をあげることができる。

また、このとき使用する溶媒としては、とくに限定されるものではなく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素を好適なものとしてあげることができる。

さらに、反応に使用する触媒としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、ケイソウ土、カーボンなどの担体に、Ni、PdおよびRhのうちの1種またはNiを含む2種を担持せしめてなるものが有用である。

ついで、本発明の水素化重合体の製造工程を順を追って説明する。

まず、例えば、耐圧容器に前述したジエン系重合体、触媒および溶媒を仕込む。しかるのち、こ

れるという事実を見出し、触媒が存在する暗色溶液をさらに水素化すると、高水素化重合体が生成するため全体として高水素化重合体の収率が非常に高くなることを確認して本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のジエン系重合体の水素化方法は、水酸基を含有するジエン系重合体を溶媒中で接触的に水素化して得られる水素化生成物溶液をアルコール処理する工程および該アルコール処理によって得られる暗色溶液を水素化する工程を含むことを特徴とする。

〔具体的説明〕

まず、本発明のジエン系重合体の水素化方法において、出発物質であるジエン系重合体は、水酸基を有するものであればとくに限定されるものではないが、なかでも、分子両末端に水酸基を有するものであることが好ましく、具体的には、次式：



の容器内へ水素を導入して水素化反応を行なわせる。このとき、反応温度は30~300℃、好ましくは100~200℃、圧力は10~200 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは、30~100 kg/cm<sup>2</sup>G、反応時間は0.1~100時間、好ましくは0.5~10時間にそれぞれ設定する。

そして、反応終了後に、得られた水素化生成物溶液をアルコール処理する。使用するアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-ブタノールなどをあげることができるが、このうち、イソプロピルアルコールはとくに好ましいものである。そして、このアルコール処理工程は、具体的には、水素化生成物溶液をアルコール中に投入する、または、該溶液にアルコールを添加し、充分に攪拌混合したのち静置すればよい。

かかるアルコール処理前の水素化生成物溶液は触媒が分散していて全体が暗色の溶液であるが、上述のように容器内でアルコールと混合したのち、静置すると、溶液が色調において上下2層に分離

する。すなわち、上下層の溶媒組成は全く同一であるが、上層は無色透明ないしはわずかに白濁した明色溶液となり、一方、下層は、使用する触媒の種類によっても異なるが、透明ないしは不透明の溶液に触媒が分散していて、灰色ないし黒色に見える溶液となる。そして上層の明色溶液中には目的とする高水素化重合体が溶解し、一方、下層の暗色溶液中には、未水素化重合体および低水素化重合体が溶解している。

このように、アルコール処理後に溶液が色調において2層に分離する原因については未だ明らかではないが、おおよそ次のように推定される。すなわち、水素化反応に使用する上述したような溶媒とアルコールとの混合溶媒中では、未水素化重合体および低水素化重合体と触媒との親和性が高いため、これらが触媒と共に溶液の下方に沈降して全体として暗色の下層溶液となる。一方、高水素化重合体のみが溶解している部分は、上記下層に比べて比重が小さいため、これが上層となるのである。

ついで水素ガスを導入し、60分間かけて昇温したのち表示の条件で水素化を行なった。

しかるのち、容器の外表面に空気を吹きつけて降溫し、反応生成物を抜出した。

ついで、容器内壁を表示のアルコール200cc、および続いて表示の溶媒100ccで洗浄し、これらの溶媒を反応生成物に加えた。そして、内容積2Lの分液ロートに反応生成物溶液を入れ、表示のアルコール200ccをさらに加え、激しく振とうした後静置した。この結果、反応生成物溶液は色調において上下2層に分れた。すなわち、上層は透明ないしわずかに白濁した明色溶液、下層は触媒が懸濁した黒色溶液であった。このうち、上層を分別して、この溶液から薄膜蒸発器を用い溶媒を留去した。なお、この留去工程は50℃、20mmHgで1時間の第1段階および80℃、2mmHgで2時間の第2段階とに分けて行なった。しかるのち、得られた水素化重合体の水素添加率、収量およびOH含量を測定して結果を表中に示した。なお、水素添加率

そして、上記2つの色調に分れた溶液のうち、上層すなわち明色溶液を分取し、残る下層の暗色溶液をそのまま上記と同様の耐圧容器に仕込み上記と同様の条件で再水素化反応を行なわせる。このとき、暗色溶液中に溶存する低水素化重合体および未水素化重合体は同じくこの暗色溶液中に懸濁している触媒のはたらきにより水素化されて高水素化重合体となる。しかるのち、この溶液から触媒をろ別して、このろ液を最初に得られた明色溶液、すなわち、高水素化重合体溶液に加え、当該溶液から溶媒を留去して、目的物を得る。

なお、本発明の水素化方法において、溶媒の留去は上述のように2回の水素化工程終了後に一括して行なってもよいが、各水素化工程終了毎に逐次行なうこともできる。

#### 【実施例】

##### 実施例1～5

攪拌機および加熱器を備えた内容積1Lのステンレス製耐圧容器に、表示の両末端に水酸基を有するジエン系重合体、触媒および溶媒を仕込み、

は、

$$\frac{\text{水素化前のジエン系重合体の臭素価} - \text{水素化後のジエン系重合体の臭素価}}{\text{水素化前のジエン系重合体の臭素価}} \times 100$$

として算出した。

また、下層の暗色溶液についても同様にして水素化率、収量およびOH含量を測定して結果を表中に示した。なお、下層中には低水素化重合体と未水素化重合体とが含まれており、表示の水素化率は、この混合物の水素化率である。

つぎに、下層の暗色溶液を上記と同じ耐圧容器に仕込み、そこに水素を導入して表示の条件で再び水素化反応を行なわせた。しかるのち、容器を降溫して反応生成物溶液を抜出し、容器内壁を200ccのn-ヘキサンで洗浄し、これを反応生成物溶液に加えた。そして、この溶液から触媒をろ別し、上記と同様に薄膜蒸発器を使用して溶媒を留去して再水素化重合体を得た。このものについても、上記と同じく水素添加率、収量およびOH含量を測定して結果を表中に併記した。

OH 含量を測定して結果を表中に併記した。

なお、上記実施例 1～5 で使用した触媒は次のようなものである。

実施例 1～3：ニッケル（45 重量％）担持ケイソウ土（日揮化学工業製）

実施例 4：パラジウム（0.5 重量％）担持アルミナ（日本エンゲルハルド工業製）とニッケル（45 重量％）担持ケイソウ土（日揮化学工業製）とを重量比 2：8 で混合したもの

実施例 5：ロジウム（5 重量％）担持カーボン（日本エンゲルハルド工業製）とニッケル（45 重量％）担持ケイソウ土（日揮化学工業製）とを重量比 2：8 で混合したもの

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
水素化条件	触媒	300	—	300	300	300
	担持量 (g)	300	300	—	—	—
	担持平均分子量	2500	2500	2800	2800	2800
	水素化率 (eq/g)	0.90	0.90	0.82	0.82	0.82
	担持金属 (g)	6.9	6.9	6.9	5.4	5.4
	Ni	—	—	—	—	—
	Pd	—	—	—	0.015	—
	Rh	—	—	—	—	0.015
	担持ケイソウ土	8.1	8.1	8.1	8.6	6.6
	担持アルミナ	—	—	—	2.985	—
触媒	担持カーボン	—	—	—	—	2.85
	担持ニッケル	100	100	—	—	—
	担持パラジウム	—	—	100	100	100
	担持パラジウム	130	130	130	130	130
	温度 (°C)	50	50	50	50	50
	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	4	4	4	4	4
	時間 (hrs)	400	—	400	—	400
	担持アルコール	—	400	—	400	—
	担持アルコール	—	400	—	400	—
	担持アルコール	—	400	—	400	—
触媒	担持アルコール	97	96	95	96	95
	担持アルコール	103	97	105	172	181
	OH 含量 (eq/g)	0.88	0.89	0.80	0.81	0.81
	担持アルコール	56	53	58	70	78
	担持アルコール	200	204	193	129	119
	OH 含量 (eq/g)	0.91	0.92	0.83	0.82	0.82
	温度 (°C)	130	130	130	130	130
	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	50	50	50	50	50
	時間 (hrs)	4	4	4	4	4
	担持アルコール	76	74	77	88	92
触媒	担持アルコール	199	200	194	130	118
	OH 含量 (eq/g)	0.91	0.91	0.84	0.82	0.81
	担持アルコール	—	—	—	—	—
	担持アルコール	—	—	—	—	—
	担持アルコール	—	—	—	—	—
	担持アルコール	—	—	—	—	—
	担持アルコール	—	—	—	—	—
	担持アルコール	—	—	—	—	—
	担持アルコール	—	—	—	—	—
	担持アルコール	—	—	—	—	—

## 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明のジェン系重合体の水素化方法によれば、まず、水素化反応終了後に簡単な操作で、目的とする高水素化重合体と、低水素化もしくは未水素化重合体とを分離せしめることが可能であり、さらに、低水素化もしくは未水素化重合体溶液を再び水素化する、または、この溶液にさらに原料の重合体を加えて水素化することにより高水素化重合体をつぎつぎと効率よく得ることができるため、全体としての高水素化重合体の収率は極めて高いものとなる。したがって、例えばポリウレタンの原料製造分野において、その工業的有用性は大である。